

⑫ 特許公報(B2)

平5-45029

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)7月8日

G 03 G 9/087
9/08G 03 G 9/08 3 8 4
3 6 5

発明の数 1 (全13頁)

⑯ 発明の名称 電子写真用トナーの製造法

⑰ 特 願 昭60-8917

⑱ 公 開 昭61-167955

⑲ 出 願 昭60(1985)1月21日

⑳ 昭61(1986)7月29日

⑳ 発 明 者 天 野 高 志 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内㉑ 発 明 者 来 住 賢 一 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内㉒ 発 明 者 丹 良 治 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内㉓ 発 明 者 井 口 泰 幸 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内㉔ 発 明 者 河 野 英 貴 茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社
山崎工場内

㉕ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

㉖ 代 理 人 弁理士 若林 邦彦

審 査 官 加 藤 孔 一

㉗ 参 考 文 献 特開 昭58-50545 (JP, A)

特開 昭56-98202 (JP, A)

特開 昭57-150854 (JP, A)

特開 昭59-62869 (JP, A)

1

2

⑮ 特許請求の範囲

1 重合性単量体を着色剤及び／又は磁性粉の存在下に乳化分散させて重合して主要樹脂成分を製造し、得られた重合液中の重合体粒子がトナーに適した粒径となるように凝固し脱水してトナー粒子を得る電子写真用トナーの製造法であつて、オフセット防止剤の分散液を、重合中で重合率が90重量%以上重合終了までの時点、重合終了後凝固前までの時点及び／又は凝固後脱水前までの時点に添加して、トナー中にオフセット防止剤を含有させることを特徴とする電子写真用トナーの製造法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、乳化重合法を利用した電子写真用トナーの製造法に関する。

(従来技術)

電子写真法においては、感光体を一様に帯電させた後、原図に基づいた光像を前記感光体に露光し、光照射部分の電荷を消滅或いは減少させて、感光体上に原図に基づいた静電潜像を形成させ、その後トナーを含有する現像剤によりトナー像を顕像化させる。この顕像化されたトナー像は、一般的には適当な転写体に転写され、定着されて所謂コピーとなる。

前記プロセスに用いられる現像剤は、基本的には静電潜像を顕像化するための着色剤と、顕像を転写体に固着させるための結着剤を主成分としているが、これらは所謂湿式(液体)現像剤及び乾式現像剤に大別される。

乾式現像剤は、更に、二成分系現像剤と一成分系現像剤に分けることができ、前者はキャリアと

トナーから成り、後者はトナーのみから成る。つまり、感光体上の静電荷像を現像するのに必要な静電荷像と逆極性のトナーを、キャリアとトナーの摩擦帯電により得るものが二成分系現像剤であり、これに反して、トナー同志の摩擦或いは現像器中の他の部材との摩擦によつて帯電するものが一成分系現像剤である。

従来、このような乾式現像剤用のトナーは、一般にはカーボンブラック等の着色剤及び／又はマグネタイト等の磁性粉を熱可塑性樹脂中に熔融混練して分散体と成した後、適当な粉碎装置により機械的に衝撃力を加えて前記分散体を所望の粒径に粉碎し、必要ならば、それを更に分級してトナーとする方法により製造されてきた（以下、この方法を粉碎法という）。

このような方法は、熔融混練及び粉碎するために多大のエネルギーを必要とするばかりでなく、製造されたトナーは必然的に多くの欠点を有している。

特に、熔融混練工程と粉碎工程に望ましい樹脂を用いた場合については、例えば熔融しやすい樹脂を用いた場合には、トナー保存時の凝集（ケーキング）や、感光体上のトナーフィルムングによるカブリ等を招来させ、また粉碎しやすい樹脂を用いた場合には、現像器中で粉碎されて微細なトナーになり、画像カブリや機内汚れを招来する。

また、粉碎されたトナー表面には、樹脂中に分散されていた着色剤が現れることにより、高湿度状態での摩擦帯電量の減少とか現像機中での着色剤の脱落が起こり、これがキャリア表面と汚染とか感光体表面の汚染等の好ましくない現像を惹起する。

このような粉碎法の欠点を解決すべく、特公昭43-10799号公報には、乳化重合法により得られた乳濁液をスプレー乾燥することにより全く球状のトナー粒子を製造する方法が提案されている。

また、粉碎法の欠点を解決するために重合法を利用したトナーの製造方法として、特公昭51-14895号公報、特開昭57-53756号公報等に懸濁重合法によるトナーの製造法が提案されている。懸濁重合法による場合は、真球状のトナーが得られる。

従来、このような重合法を利用して得られたトナーは、粉碎法によつて得られたトナーの欠点の

いくつかを解決しているが、新たな欠点を引き起こすことが判つた。即ち、得られたトナー粒子が真球状であるために、クリーニング性が劣り、また、乳化剤又は懸濁剤がトナー粒子に残るため、帯電安定性、ブロッキング性が低下する。

一般に、電子写真において、その静電画像の定着方式について、熱ロール方式、圧力定着方式、高周波加熱方式、フラッシュ方式と様々な方式が知られているが、現在熱ロール方式が最も一般式である。

熱ロール方式においては、ロール表面にシリコンオイル等の離型剤を塗布するオイル塗布法とシリコンオイル等の離型剤を用いずに、テフロン、シリコンラバー等の離型性に優れた材料を使つたロールにより定着を行うオイルレス法とがある。いずれの場合にも、熱により熔融したトナーが熱ロールに移行し、紙等の画像保持体を汚すオフセット現象が問題となる。

このようなオフセット現象の防止のために種々の方法が提案され、その一つとして、トナーの離型性を増加させるために、トナーにポリオレフィンを主体とする樹脂を添加する方法がある。

懸濁重合法でトナーを製造する場合にも、特公昭59-13731号公報に「重合して加熱ローラー定着型静電荷像用乾式トナーの構成分子である重合体を与える単量体を、オフセット防止剤の存在下において重合せしめる工程を含むことを特徴とする」と記載されており、重合時にオフセット防止剤を添加する方法がある。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、この方法はオフセット防水剤であるポリオレフィン類が重合系の疎水／親水バランスを崩すため、凝集物の多い重合液となる。また、ポリオレフィンがトナーの構成分子であるステレンーアクリル樹脂よりも一層疎水性であるために、トナー粒子の芯部に局在化し、粒子表面若しくはその近くにほとんど存在せず、耐オフセット効果はあまり発現しない。

本発明は、従来のトナーの製造法におけるこのような問題点を解決し、画像濃度、解像度、階調性が優れていると共に、特にクリーニング性、帯電安定性、ブロッキング性、耐オフセット性に優れた乾式現像に適した電子写真用トナーを乳化重合法を利用して製造し、しかも粉碎工程が不要で

5

あるトナーの製造方法を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明は、重合性単量体を着色剤及び／又は磁性粉の存在下に乳化分散させて重合して主要樹脂成分を製造し、得られた重合液中の重合体粒子がトナーに適した粒径となるように凝固し脱水してトナー粒子を得る電子写真用トナーの製造法であつて、オフセット防止剤の分散液を、重合中で重合率が90重量%以上重合終了までの時点、重合終了後凝固前までの時点及び／又は凝固後脱水前までの時点に添加して、トナー中にオフセット防止剤を含有させることを特徴とする電子写真用トナーの製造法に関する。

本発明における重合性単量体の重合は、乳化在を含有する水性媒体中に重合性単量体を乳化分散させて、重合させることにより行われる。

この重合に際して、着色剤及び／又は磁性粉並びに重合開始剤を存在させる。その他、帯電制御剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等のトナー特性向上剤、乳化分散を助ける安定剤及び連鎖移動剤を適宜存在させることができる。

重合性単量体を水性媒体に乳化分散させる方法としては、重合性単量体、乳化剤及び水性媒体を同時に攪拌混合してもよく、乳化剤を溶解させた水性媒体に重合性単量体を添加し、攪拌混合してもよい。

重合開始剤は、水溶性の重合開始剤又は油溶性の重合開始剤が使用され、これらが併用されてもよい。重合開始剤は、乳化分散の後、添加してもよいが、水溶性の重合開始剤は乳化分散時に水性媒体に予め溶解しておくのが好ましく、油溶性の重合開始剤は、重合性単量体に予め溶解しておくのが好ましい。

また、着色剤及び／又は磁性粉は、樹脂中への分散をよくするためには、上記乳化分散後に添加するよりも、予め重合性単量体に溶解又は分散させて使用するのが好ましい。必要に応じて使用されるトナー特性向上剤も同様である。更に、安定剤は必要に応じて使用すればよいが、これは、上記乳化分散後に添加しても予め水性媒体に溶解して使用してもよい。

上記乳化分散における攪拌混合は、普通の攪拌機を用いて比較的高速で攪拌してもよいが、ホモ

6

ミキサー等を使用して高速剪断による攪拌により行うのが好ましい。これは、重合性単量体に着色剤及び／又は磁性粉並びに必要に応じて使用されるトナー特性向上剤を分散させる場合も同様である。

重合は、上記乳化分散の後又は乳化分散させつつ、20～120℃の温度で行うのが好ましく、特に、50～80℃の温度で行うのが好ましい。

この重合は、重合率が99重量%以上になるまで進められるのが好ましく、特に99.9重量%以上になるまで進められるのが好ましい。重合率が小さく、残存モノマーが多くなると、トナーの特性、特に保存安定性が劣る傾向がある。

また、重合によつて得られる重合体は、その重量平均分子量が50000以上のものが好ましい。分子量が小さくなりすぎると、クリーニング性、耐ブロッキング性が低下しやすくなる。

また、得られた重合体は、ガラス転移点が30～90℃であるのが好ましく、特に50～80℃が好ましい。ガラス転移点が低すぎると、耐ブロッキング性が低下しやすく、また、ガラス転移点が高すぎると、定着性が低下しやすくなる。ガラス転移点の調整は、主に使用する重合性単量体を選択することにより行うことができる。

このような重合により、約3 μ m以下の粒子が得られる。

次に、重合に使用される材料について説明する。

前記重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*n*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン等のスチレン及びその誘導体、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等の不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アク

リル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル等のアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体、場合によりアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等も使用できる。また、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルビニルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタリン塩等の1種若しくは2種以上組合せて使用できる。これらの重合性単量体の中でスチレン又はスチレン誘導体を40~100重量%使用すると、トナーを電子写真複写装置で紙に複写した時に定着性が非常に優れている。

また、本発明の重合性単量体としては、架橋剤となる重合性の二重結合を2個以上有する化合物を一部用いることもできる。例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体のような芳香族ジビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等のジエチレン性カルボン酸エステル、N、

N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルファイト等のジビニル化合物及び3個以上のビニル基を持つ化合物等が単独で、又は混合物として使用できる。架橋剤の使用量は重合性単量体総量に対して0~20重量%であるのが好ましく、特に0~5重量%が好ましい。

乳化分散に使用される水性媒体としては、主に水を使用する。上記重合性単量体と水性媒体との割合は、前者/後者が重量比で40/60~90/10であるのが好ましい。この割合が小さすぎると、乳化分散しにくくなり、大きすぎると、生産性が低下する。

乳化剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤又はノニオン系界面活性剤を使用することができる。このうち、負帯電性トナーを製造するときは、アニオン系界面活性剤を使用し、正帯電性トナーを製造するときは、カチオン系界面活性剤を使用するのが好ましい。これらの場合に、分散安定性をより良好にするために、ノニオン系界面活性剤を併用するのが好ましい。

アニオン系界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリ等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等がある。

ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン、脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックポリマー等がある。

カチオン系界面活性剤としては、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等があ

る。

両性イオン界面活性剤としては、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド等がある。

乳化剤の使用量は重合性単量体に対して0.01～10重量%であるのが好ましく、特に、0.5～5重量%が好ましい。乳化剤の使用量が少なすぎると、安定な乳化重合が困難になり、乳化剤が多すぎると、得られるトナーの耐湿性が低下する。

安定化剤としては、ポリビニルアルコール、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子物質があり、これらは、重合性単量体に対して0～1重量%使用されるのが好ましい。

水溶性の重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等を使用できる。特に過硫酸塩を用いた場合は、開始活性部位となるサルフェートアニオンラジカル(SO₄⁻)が単量体の表面に存在し、SO₄基の親水基並びに帯電により粒子が安定化され、比較的均一な粒径を有する乳濁液が得られやすい。

上記の水溶性重合開始剤は、還元剤と組合せて使用してもよい。還元剤としては、メタ重亜硫酸ナトリウム、塩化第一鉄等、一般に知られているものを使用することができる。還元剤は、必ずしも使用する必要はないが、使用する場合には、水溶性の重合開始剤に対して当量以下で使用するの

が好ましい。

油溶性の重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過安息香酸t-ブチルエステル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチルバレロニトリル等のアゾ化合物などがあり、重合性単量体に溶解して使用するの

が好ましい。

重合開始剤の使用量は、重合性単量体に対して0.01～10重量%であるのが好ましく、0.1～5重量%が好ましい。重合開始剤が少なすぎると、重合性単量体が完全には重合せず、トナー中に残り、トナーの特性を悪くする。

連鎖移動剤としては、t-ドデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン、ジイソプロピルキ

サントゲン等の低級アルキルサントゲン類、四塩化炭素、四臭化炭素等があり、重合性単量体に対して0～2重量%使用されるのが好ましい。

本発明に好ましく用いられる着色剤としては、顔料又は染料を挙げることができ、例えば種々のカーボンブラック、ニグロシン染料(C.I.No. 50415)、アニリンブルー(C.I.No.50405)、カルコオイルブルー(C.I.No.azoec Blue3)、クロムイエロー(C.I.No.14090)、ウルトラマリンブルー(C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド(C.I.No. 26105)、オリエントオイルレッド#330(C.I.No. 60505)、キノリンイエロー(C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド(C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー(C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオクサレート(C.I.No.42000)、ランプブラック(C.I.No.77266)、ローズベンガル(C.I.No.45435)、オイルブラック、アゾオイルブラック等を単独で或いはそれらを混合して用いることができる。これらの着色剤は任意の量で用いることができるが、必要な濃度を得るためと経済的に理由のために、トナー中に約1～30重量%、好ましくは5～15重量%になるような割合で使用される。

顔料或いは染料としては、重合反応系中若しくは本発明のトナー中への分散性を増加させる目的で種々の処理を施したものを使用してもよい。前記処理としては、例えばニグロシン染料(C.I.No. 50415)をステアリン酸、マレイン酸の如き有機酸を用いての処理がある。

これらの着色剤の中で、本発明のトナーに特に好ましいのは種々のカーボンブラック、例えばフアーネスブラック、チャネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等である。更に、前記カーボンブラックは表面処理を施されていてもよい。表面処理としては、例えば酸素、オゾン及び硝酸等、種々の酸化剤を用いての酸化処理、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等の有機酸エステルによる表面吸着処理等がある。

着色剤として、カーボンブラックを使用するときは、グラフト化カーボンブラックを使用するのが好ましい。グラフト化カーボンブラックとは、カーボンブラックの存在下に、上記重合性単量体を塊状重合、溶液重合等の方法により重合させて得られるものである。グラフト化カーボンブラッ

11

クの重合体成分は、グラフト化カーボンブラックに対して50重量%以下であるのが好ましく、特に30重量%以下が好ましい。グラフト化カーボンブラックは、重合に際し、その分散安定性が優れているので好ましいが、重合体成分が多すぎると、重合性単量体に分散させたとき、粘度が高くなりすぎる傾向があり、作業性が低下する。グラフト化カーボンブラックの使用量は、カーボンブラック成分量で決定するのが好ましい。

磁性粉は、磁性トナーを製造する場合に使用するもので、着色剤を兼ねることができる。好ましい磁性粉としては、例えばマグネタイト或いはフェライトのような鉄、又はニッケル、コバルト等の強磁性を示す元素の酸化物若しくは化合物がある。これらの磁性粉は、粒径0.01~3 μ mの粉末状のものが好ましく、また、磁性粉の表面が樹脂、チタンカップリング剤、シランカップリング剤或いは高級脂肪酸金属塩等で処理されていてもよい。これらの磁性体は、トナーに対して20~80重量%、好ましくは35~70重量%を含有させることができる。これ以下の量で着色剤として使用してもよい。

更に、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等を必要に応じて用いることができる。これらを、重合反応系中に存在させ、製品トナー中に存在させることもできるが、好ましくは製品トナーに後から外添処理される。これらの含有量は、本発明のトナーに対して各々0~3重量%であるのが好ましい。流動性向上剤には、シラン、チタン、アミニウム、カルシウム、マグネシウム及びマグネシウムの酸化物若しくは前記酸化物をチタンカップリング剤或いはシランカップリング剤で疎水化処理したのものが、クリーニング性向上剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム及びラウリル酸マグネシウムのような高級脂肪酸の金属塩或いはペンタエリトリットベンゾエートのような芳香族酸エステルがある。

本発明において、重合性単量体及び着色剤を選択することにより、製品トナーの帯電量及び帯電極性を自由に調整することができるが、帯電量及び帯電極性をより所望の値に調整するために本発明のトナーに荷電制御剤を前記着色剤と併用して用いることもできる。

本発明に好ましく用いられる荷電制御剤として

12

は、スピロンブラックTRH、スピロンブラックTPH(保土谷化学)等のアゾ染料、p-フルオロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、2,4-ジ-tert-ブチルサリチル酸等の芳香族酸誘導体、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド等のスズ化合物等を挙げることができる。これらは、重合性単量体に対して0~5重量%使用されるのが好ましい。

本発明においては、重合により主要樹脂成分を製造した後、得られた重合液に凝固剤を加えて着色剤及び/又は磁性粉を含む粒子を凝固させる。これによつて、該重合液中の重合体粒子を適当に凝集させることにより、重合液中の重合体粒子より大きな平均粒径を有し、不完全球状であつて粉碎する必要のないトナーに適した粒子を得ることができる。

ここで、凝集した粒子の粒径分布が1~100 μ mになるように調整するのが好ましく、特に3~70 μ mになるように調整するのが好ましく、5~25 μ mのものが主成分となるように調整するのが最も好ましい。平均粒径を9~15 μ mに調整するのが好ましい。以上のような調整のために、凝固剤は、重合液中の乳化剤の重量に対して0.1~5倍、好ましくは0.3~3倍使用するのが好ましい。凝固剤の使用量が少なすぎると、凝固効果が不充分であり、多すぎると、トナーの耐湿性が劣ると共に上記粒子の平均粒径が大きくなりすぎる。

この凝固工程により不完全球状のトナー粒子が得られるため、クリーニング性に優れたトナー粒子となる。また、この凝固工程により乳化剤も除去されるため、耐ブロッキング性及び帯電安定性も改善される。

この凝固工程において、重合液と凝固剤の混合は、凝固剤水溶液に重合液を攪拌下に少しずつ滴下する方法、凝固剤水溶液と重合液を一定の割合で混合する方法等により行うことができる。

この凝固工程に際し、温度は、特に制限はないが、常温~150°Cであるのが好ましく、特に、主要樹脂成分の軟化点以上の温度で(熱処理操作とともに)行うのが好ましく、軟化点未満の温度で凝固を行った場合は、その後、塩析液を重合体の軟化点以上に加熱する(熱処理操作する)のが特に好ましい。このような熱処理操作により、主要樹脂成分の粒子のかさ密度が大きくなり、耐湿

性、耐オフセット性、耐久性が改善される。

凝固工程において重合液に凝固剤を多量に添加し、大きな凝固体を得、これを粉砕してトナーに適した粒径にする方法も考えられるが、この方法では、粉砕法によるトナーに比較して、添加剤は

これに対して、本発明では、凝固により得られた粒子は、そのまま、又は、分級するだけでトナーとすることができ、また、トナー粒子の形状は粉砕トナーのように非対称の不定形とは相違し、また、真球状でもなく、不完全球形であるため、クリーニング性が優れている。

凝固剤としては、例えば、塩酸、硫酸等の無機酸、ギ酸、酢酸等の有機酸、これらの酸とアルカリ土類金属、アルミニウム等から成る水溶性金属塩等がある。これらの塩析剤を単独或いは併用して用いることができるが、好ましい凝固剤は、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム及び／又はこれらと無機酸との混合物である。これらの凝固剤は、0.1～1.0重量％水溶液、特に0.1～5重量％水溶液として使用するの

凝固の後、遠心脱水し、更に洗浄、乾燥及び必要に応じ分級して、トナー粒子を得ることができる。

ここで洗浄することは、粒子に付着した乳化剤を完全に除くために好ましく、これにより、上記凝固と共に、帯電安定性、プロツキング性を改善することができる。洗浄は、40～60℃の温水で行うのが好ましい。

なお、上記凝固後の熱処理操作は、洗浄工程中又は二回以上の洗浄工程の間に挿入してもよい。

また、本発明においては、オフセット防止剤の分散液を、(a)重合中で重合率が90重量％以上重合終了までの時点、(b)重合終了後凝固前までの時点及び／又は(c)凝固後脱水前までの時点に添加することが必須である。上記オフセット防止剤の分散液は上記(a)、(b)及び(c)の段階のうち少なくとも一つの段階で添加され、複数回添加してもよい。

上記のオフセット防止剤の分散液を重合におけ

る重合率が90重量％の時点から重合終了後の凝固前までに添加した場合、オフセット防止剤は、重合終了時の重合対粒子芯部には存在しないが、凝固によつて重合体粒子が凝集して得られた粒子中に該重合体粒子間及び凝固によつて得られた粒子の表面に存在し、凝固終了後にオフセット防止剤の分散液を添加した場合、凝固によつて得られた粒子の表面にオフセット防止剤が付着する。

一方、重合の重合率が90重量％より早い時期に、特に重合の開始時にオフセット防止剤の分散液を添加すると重合終了時の重合体粒子の芯部にオフセット防止剤が存在するようになるため、これを凝固して得た粒子をトナーとして使用してもオフセット防止の効果が極めて小さい。

また、オフセット防止剤の添加は、凝固終了後に行う場合、上記熱処理操作前に行うのが好ましい。これは、熱処理操作前に行つた方が、その後に行うよりも、オフセット防止剤が、粒子表面に充分付着しやすいためである。

本発明において、オフセット防止剤の分散液とは、水を連続相として、オフセット防止剤が細かい粒子状で分散している状態の液である。

ここで、オフセット防止剤としては、オフセット防止の効果があると共に水に分散可能なものが使用され、例えば、種々の天然ワックス、例えばカルナウバワックス、硬化ヒマシ油、低分子量オレフィン重合体等を本発明に用いるが、好ましくは低分子量オレフィン重合体を用いる。この低分子量オレフィン重合体としては、オレフィン重合体又はオレフィンとオレフィン以外の単量体との共重合体であつて、低分子量のものを使用する。ここで、オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1等があり、オレフィン以外の単量体としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等がある。このような低分子量オレフィン重合体としては、例えば、特開昭55-153944号公報に記載されているポリアルキレン、特開昭50-93647号公報に記載されている低分子量オレフィン共重合体を使用することができる。また、前記のオフセット防止剤を2種以上混合して用いてもよい。

本発明の低分子量オレフィン重合体の分子量は通常の高分子化学において言う低分子量の概念に含まれるものであればよいが、一般的には重量平

均分子量 (Mw) で1000~45000、好ましくは2000~60000のものであり、軟化点が100~180℃のものが好ましく、特に130~160℃を有するものが好ましい。

上記分散液中のオフセット防止剤は、平均粒径が5 μ 以下であつて、粒径20 μ を超えるものを含めないようにするのが好ましい。粒径が大きすぎると本発明によつて得られるトナー粒子のなかにオフセット防止剤の存在しないものが発生しやすくなる。

また、上記分散液において、オフセット防止剤と水の比率は、前者/後者が重量比で5/5~9/1であるのが好ましい。この比が小さすぎると分散液の安定性が低下し、大きすぎると処理効率が低下する。

上記分散液の製造法には、特に制限はない。例えば、固形状あるいは液状のオフセット防止剤をホモキサー、ホモジナイザー、デイスパーザー、超音波分散機のような機械で水中に分散させる方法、重合反応可能な単量体を水中で分散重合させて製造する方法がある。前者の分散方法においては、分散液の安定性向上、粒子の微小化のために、アニオン系、ノニオン系等の界面活性剤をさらに用いてもよい。界面活性剤の種類、量に関しては分散させるオフセット防止剤によつて異なるが、量はオフセット防止剤に対し10重量%以下になるようにするのが好ましい。界面活性剤が多すぎると最終製品であるトナー中に界面活性剤が多量に残存するため、トナーが吸湿性となり保存安定性、帯電特性に悪影響が出る。また、分散させる樹脂が常温で固形状の場合には、樹脂の軟化点以上に加熱するか、又は少量の有機溶剤を加えて可塑化させた方が好ましい。

一方、後者の重合による方法であるが、乳化重合と懸濁重合とあるが、より細かな粒子の得られる乳化重合の方が好ましい。乳化重合とは乳化剤を含有する水性媒体中に、重合性単量体を乳化分散させて重合させることにより行われる。この際用いる乳化剤は前述の界面活性剤と同様にオフセット防止剤に対し、10重量%以下になるようにするのが好ましい。乳化剤が多すぎる場合の悪影響は上記の界面活性剤の場合と同様である。

本発明方法において、オフセット防止剤の分散

液の添加量は、特に限界はないが、トナー中にオフセット防止剤が0.1~30重量%含まれるようにされる。0.1重量%未満では、オフセット防止効果が発現せず、30重量%を越えると、画像強度を初めとして画質が著しく悪くなる傾向がある。上記分散液の量は、重合で得られた重合体粒子又は凝固で得られた粒子の重量と含有させるべきオフセット防止剤の量から、オフセット防止剤が上記範囲となるように決定された量を目安として添加される。

本発明により得られるトナーは、種々の現像プロセス、例えば米国特許第2618552号明細書に記載されているカスケード現像法、米国特許第2874065号明細書に記載されている磁気ブラシ法、米国特許第2221776号明細書に記載されているパウダー・クラウド法、米国特許第3166432号明細書に記載されているタッチダウン現像法、特開昭55-18656号公報に記載されている所謂ジャンピング法、キャリアとして粉砕法によつて製造された磁性トナー同志の摩擦帯電によつて必要トナー電荷を得る所謂バイポーラ・マグネチックトナー法等に用いることができる。

また、本発明により得られるトナーは、熱ロール方式による定着法だけでなく、フラッシュ法、オープン法等の他の定着法にも用いることができる。更に、本発明のトナーは、種々のクリーニング方法、例えば、所謂ファアブラシ法及びブレード法等に用いることができる。

(実施例)

次に、実施例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、例中「%」は特に断りのない限り、「重量%」を意味する。

実施例 1

35 (1) 乳化重合液の製造

3 ℓ のステンレスビーカー中でグラフト化カーボン (グラフトカーボンGP-E-2、菱有工業^(株)製) 100 g に重合性単量体としてスチレン400 g 、アクリル酸ブチル120 g 及び連鎖移動剤として α -ブチルメルカプタン0.6 g を、ホモキサーで3000r.p.m.で30分間混合分散させた。

次いで、このカーボン分散液にイオン交換水1420 g に乳化剤としてアニオン界面活性剤であ

るドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム12g、ノニオン界面活性剤であるノニポールPE-68(三洋化成工業(株)製オキシプロピレン-オキシエチレンブロックポリマー) 3g、ノイゲンEA170(第一工業製薬(株)製ポリオキシエチレングリコールノニルフエニルエーテル) 3g及び重合開始剤として過硫酸アンモニウム12gを溶解した水溶液を加え、ホモミキサーで更に3000r.p.m.で30分間乳化し、黒色ブレエマルジョンを得た。

次いで、攪拌装置、窒素導入口、温度計及びコンデンサを装着した3ℓの四つ口セパラブルフラスコ中に黒色ブレエマルジョンを移し、窒素気流下にフラスコの温度を70℃で5時間重合させた後、冷却して乳化重合液を得た。このときの重合率は99.5%であつた。また、重合体の分子量はゲルクロマトグラフィーにより標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定したところ重量平均分子量(Mw) 86000、数平均分子量(Mn) 30000であつた。

(2) オフセット防止剤分散液の製造

3ℓのオートクレーブに低分子量ポリプロピレン(ビスコール660P、三洋化成工業(株)製) 750g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ(アニオン界面活性剤) 15g及びイオン交換水2235gを加え、容器を密閉し、加圧下にビスコール660Pの融点よりも約20℃高い154℃に加温した。攪拌回転数を1000r.p.m.まであげ、保温を30分間行つた。攪拌を継続したまま冷却し、分散液を取り出した。コーンカウンターで粒径を測定したところ、5μ以上の粒子のない、平均粒径1.2μの粒子の分散液であることが判つた。

(3) 凝固工程、最終工程

(1)で製造した乳化液1ℓと、(2)で製造した分散液24mlを混合した。この際、特に凝集沈澱といった現象は発現しなかつた。更に上記混合液を100℃に加熱したMgSO₄の0.3%水溶液2ℓに充分攪拌しつつ、水溶液の温度を30℃に保持しながら、約30分間に均一に滴下し、塩析した。更に、30分間この温度で保温し、常温まで冷却した。次いで、このスラリーを遠心脱水機で脱水した後、50℃の温水で3回繰り返し、洗浄を行つた。次いで、乾燥機で30~35℃で乾燥

し、トナーを得た。得られたトナーの粒径をコーンカウンターで測定したところ、粒径は1~50μm、平均粒径は13μmであつた。更に、示差走査熱量計でガラス転移点(Tg)を測定したところ、73℃であつた。このトナーを更にジグザグ分級機(100MZR、アルビン社製)で5~25μmに分級したところ、分級前に対して90%の収率であつた。

なお、以下の実施例及び比較例においても粒子径及び平均粒径はコーンカウンターで、ガラス転移点は示差走査熱量計で、分級はジグザグ分級機で行つた。

実施例 2

実施例1で用いたのと同様の乳化重合液とオフセット防止剤分散液を用いた。乳化重合液1ℓを30℃に加熱したMgSO₄の1%水溶液2ℓに充分攪拌しつつ、水溶液の温度を30℃に保持しながら、約30分間に均一に滴下し、凝固した。オフセット防止剤が均一に塩析するように、凝固の終了した乳化重合液を攪拌しながら、24mlのオフセット防止剤を10分間かけて滴下した。更に、30分間この温度で保温し、常温まで冷却した。次いで、このスラリーを実施例1と同様の遠心脱水、洗浄及び乾燥を行い、トナーを得た。得られたトナーの粒径は1~50μm、平均粒径は14μm、ガラス転移点(Tg)は73℃であつた。

実施例 3

実施例1の(2)と同様の操作で、変性ポリエチレンワックス(三洋化成製サンコート)の分散液を製造した。実施例1(1)の乳化重合液1ℓに上記分散液18mlを加え、実施例1と同様の凝固、最終工程を行い、粒子径2~100μm、平均粒径15μm、ガラス転移点(Tg)は73℃であつた。更に、分級を行い、5~25μmのトナーを得た。

実施例 4

(1) 乳化分散一重合液の製造

3ℓのステンレスビーカー中でグラフト化カーボン(グラフトカーボンGP-E-2、菱有工業(株)製) 100gに重合性単量体としてスチレン400g、アクリル酸ブチル120g、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル10.4g及び連鎖移動剤としてモードデシルメルカプタン0.6gを、ホモミキサーで3000r.p.m.で30分間混合分散させた。

次いで、この分散液にイオン交換水1420gに
乳化剤としてアニオン界面活性剤であるドデシル
ベンゼンスルホン酸ナトリウム12g、ノニオン
界面活性剤であるノニールPE-68(三洋化
成工業製オキシプロピレン-オキシエチレン
ブロックポリマー) 3g、ノイゲンEA170(第
一工業製薬製ポリオキシエチレングリコールノ
ニルフェニルエーテル) 3gを溶解した水溶液
を加え、ホモミキサーで更に3000r.p.m.で30分
間乳化して、黒色ブレエマルジョンを得た。 10

次いで、攪拌装置、窒素導入口、温度計及び
コンデンサを装着した3ℓの四つ口セパラブル
フラスコ中に黒色ブレエマルジョンを移し、窒
素気流下にフラスコの温度を70℃で5時間重合
させた後、冷却して重合液を得た。この時の重
合率は99.5%であつた。また、重合体の分子量
はゲルクロマトグラフィーによる標準ポリスチ
レンによる検量線を用いて測定したところ重量
平均分子量(Mw) 65000、数平均分子量
(Mn) 30000であつた。 15

(2) 凝固工程、最終工程

このように製造した乳化液1ℓと、実施例1
の(2)と同様の方法で製造した分散液24mlを加
え、実施例1と同様の凝固、最終工程を行い、
粒子径3~120μm、平均粒径17μm、ガラス転
移点(Tg)は73℃であつた。更に分級を行い、
5~25μmのトナーを得た。 25

比較例 1

(オフセット防止剤無添加)

実施例1の(1)で製造した乳化重合液を、オフセ
ット防止剤を添加することなく、凝固し、同様の
最終工程、分級を行い、トナーを得た。

比較例 2

(オフセット防止剤の存在下に重合)

(1) 乳化重合液の製造

グラフト化カーボン100g、スチレン400g、
アクリル酸ブチル120g、t-ドデシルメルカ
プタン0.6g及び低分子量ポリプロピレン(ビ
スコール550P、三洋化成製) 12.4gをホモミキ
サーで3000r.p.m.で30分間混合分散させた。

次いで、イオン交換水1300gに、ドデシルベ
ンゼンスルホン酸ナトリウム24g、ノニオン界
面活性剤ノニールPE-68(三洋化成製) 6
g、同じくノニオン界面活性剤ノイゲンEA-
170(第一工業製薬製) 6g及び重合開始剤とし
て過硫酸アンモニウム12gを溶解した水溶液を
加え、ホモミキサーで3000r.p.m.で更に30分間
攪拌して乳化し、黒色ブレエマルジョンを得
た。

この黒色ブレエマルジョンを3ℓの四つ口セ
パラブルフラスコに移し、窒素気流下で70℃で
5時間重合させた後、冷却して乳化重合液を得
た。

この時の重合率は99.5%以上であり、実施例
1と同様に求めた重合体の分子量は、数平均分
子量21000、重量平均分子量68000であつた。

(2) 凝固工程、最終工程

上記の(1)で製造した乳化重合液にオフセット
防止剤を添加することなく、実施例1と同様の
条件(1%MgSO₄水溶液、30℃)で凝固工程
及び最終工程を行い、更に分級を行い、トナー
を得た。

実施例1~4及び比較例1及び2で得られた後
のトナーを用い、普通紙複写機(小西六写真工業
製、U-Bix1600)を用いて、電子写真トナー
特性を試験した。ただし、各トナーには流動性向
上剤として疎水性シリカ(日本アエロジル製R
-972)及びステアリン酸亜鉛をそれぞれ上記ト
ナーに対して0.6%及び0.1%外添処理を施した。
試験結果を第1表に示す。

第

1

表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
添加オフセット防止剤 の種類とその量(固形 分比)%	ビスコー ル660P 2%	同左	サンコート 1.5%	ビスコー ル660P 2%	—	ビスコー ル550P 2%、重合時
解像度(lines/in)	5.0	4.0	5.0	5.0	4.0	4.0
画像濃度	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
階調性		6	6	5	6	6	6
クリーニング性(枚数)		12000	12000以上	10000	11000	10000	11000
ブロッキング性		○	○	○	○	○	○
帯電安定性		○	○	○	○	○	○
耐久性		○	○	○	○	○	○
吸湿性(%)		1.1	1.0	0.95	0.50	0.9	1.0
耐オフセット性	140℃	○	○	○	○	○	○
	150℃	○	○	○	○	○	○
	160℃	○	○	○	○	×	○
	170℃	○	○	○	○	×	×
	180℃	○	○	○	○	×	×

実施例 5

(1) 乳化重合液の製造

3ℓのステンレスビーカー中でグラフト化カーボン（グラフトカーボンGP-E-2、菱有工業㈱製）100gに、重合性単量体としてスチレン360g、メタクリル酸ブチル180g、メタクリル酸6g及びモードデシルメルカプタン0.6gをホモミキサーで3000r.p.m.で30分間混合分散させた。

次いで、イオン交換水1470gにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム18g、ノニオン界面活性剤ノニールPE-68(三洋化成工業㈱製)4g、過硫酸アンモニウム9g及び過酸化水素水(30%)10gを溶解させた水溶液をホモミキサーに加え、常温で3000r.p.m.で30分間乳化して黒色ブレエマルジョンを得た。

この黒色ブレエマルジョンを3ℓの四つ口セパラブルフラスコ中に移し、窒素気流下に70℃で5時間重合させた後、冷却して乳化重合液を得た。このときの重合率は99.5%以上であり、実施例1と同様に求めた重合体の分子量は、Mwが96000、Mnが39000であつた。

(2) 凝固工程、最終工程

(1)で製造した乳化液を用い、実施例1及び2で用いた低分子量ポリプロピレン（ビスコール660P）の分散液及び実施例3で用いた変性ポリエチレンワックス（サンコート）のエマルジョンを用い、同様の凝固、最終工程を行い、トナーを得た。更に、分級を行い、実施例1～3と同様の試験を行った。試験条件及び試験結果を第2表に示す。

第 2 表

	実施例5A	実施例5B	実施例5C
添加オフセット防止剤の種類とその量(固形分比)%	ビスコール660P 2%	同左	サンコート 1.5%
上記物質の添加時期	塩析前	塩析後	塩析前
分級前トナー粒子径(μm)	0.5~70	1~100	1~50
分級前トナー平均粒径(μm)	15	13	15
主要樹脂成分のTg(℃)	76	76	76

		実施例5A	実施例5B	実施例5C
解像度(lines/in)		6	5	5
画像濃度		1.3	1.3	1.3
階調性		6	6	6
クリーニング性(枚数)		12000以上	12000以上	12000以上
プロツキング性		○	○	○
帯電安定性		○	○	○
耐久性		○	○	○
吸湿性		0.8	0.85	0.95
耐オフセット性	140℃	○	○	○
	150℃	○	○	○
	160℃	○	○	○
	170℃	○	○	○
	180℃	○	○	○

なお、前記の実施例及び比較例における電子写
真特性の評価は、次のようにして行つた。

- (a) 解像度：電子写真学会テストチャートNo.1を
用い、それぞれの作成した現像剤を使用して普
通紙に複写した。複写された画像が細部まで読
みとれるか、比較評価した。
- (b) 画像濃度：解像度と同様にして複写した紙の
黒色部の濃度を濃度計で測定し、判定した。
階調性：解像度と同様にしてテストチャート
中央部の11段階にわかれた濃淡部を用いて評価
した。
- (c) クリーニング性：それぞれ作成した現像剤を
複写機を用い、温度30℃、湿度80%RHの条件
で連続複写を行い、クリーニング不良が発生す
るまでのコピー枚数で評価した。
- (d) プロツキング性：それぞれ作成したトナーを
50℃、湿度95%の条件で72時間放置し、トナー
がプロツキングしたかどうかを判定し、
○：優れている
×：劣る
として評価した。
- (e) 帯電安定性：それぞれ作成した現像剤を複写
機で攪拌し、一定時間毎に帯電量を測定し、帯
電量的変化で判定し、
○：優れている

×：劣る

として評価した。

- (f) 耐久性：それぞれ作成した現像剤を複写機を
用い、温度30℃、湿度80%RHの条件で10000
枚連続複写を行つた。この時に発生するトナー
の飛散を調べ、以下の評価で判定した。

◎：トナーの飛散がない
○：トナーの飛散が若干見られる
△：トナーの飛散が多い
×：トナーの飛散が多量に発生する

- 30 (g) 吸湿性：それぞれ作成したトナーを25℃、湿
度98%の条件で24時間放置し、加湿前の重量に
対する加湿後の重量増加の割合を%で示す。

- (h) 耐オフセット性：普通紙複写機（小西六写真
工業製U-Bix1600）の定着部をはずし、未
定着トナー像を得、上側がテフロン被覆ロー
ル、下側がシリコンゴム被覆ロールから構成
され、上側ロールの温度を変えることができる
定着試験装置を用いて、線速度70mm/秒、ロー
ル間圧力0.5kgf/cmで定着させ、オフセット
しないものを○、オフセットしたものを×とし
て評価した。

(発明の効果)

本発明により、解像度、画像濃度、階調性、ク
リーニング性、帯電安定性、プロツキング性にお

25

いて優れ、かつ熱ロール方式で定着した際にオフ
セット現象の発現しない、乾式現像に適した電子

26

写真トナーを得ることができる。

PREPARATION OF ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Patent Number: JP61167955
Publication date: 1986-07-29
Inventor(s): AMANO TAKASHI; others: 04
Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP61167955
Application Number: JP19850008917 19850121
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; C08F2/22; C08F2/44; C08F6/22
EC Classification:
Equivalents: JP1833407C, JP5045029B

Abstract

PURPOSE:To enhance cleanability, triboelectrification stability, resistances to blocking and offset by adding an aq. dispersion of an offset inhibitor during polymn., at the time of $\geq 90\text{wt}\%$ polymn., before or after solidification.

CONSTITUTION:The aq. dispersion of the offset inhibitor is added during polymn., at the time of $\geq 90\text{wt}\%$ polymn., before and/or after solidification at the time of preparing an electrophotographic toner, and polymn. is conducted after emulsification dispersion or during it at a temp. of 20-120 deg.C, and a cross-linking agent is added in an amt. of 0-20wt% of the total polymerizable monomer, and a mixing ratio of monomer to aq. medium is, preferably, 40/60-90/10 by weight. An emulsifier is added to the monomer in an amt. of 0.01-10wt%, and a polymerization initiator is added in an amt. of 0.01-10wt%, thus permitting the obtained electrophotographic toner to be superior in cleanability, triboelectrification stability, and blocking resistance, suitable for dry development, and prevented from offset trouble, and the obtained image to be superior in resolution, image density, and gradation.

Data supplied from the esp@cenet database - I2